

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HONDA et al.

Docket: 10873.1412US01

Title: ENERGY DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EV372671370US

Date of Deposit: March 31, 2004

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 and is addressed to Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

By:

Teresa Anderson
Name: Teresa Anderson

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants enclose herewith one certified copy of a Japanese application, Serial No. 2003-099590, filed April 2, 2003, the right of priority of which is claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.
P.O. Box 2903
Minneapolis, Minnesota 55402-0903
(612) 332-5300

23552

PATENT TRADEMARK OFFICE

Dated: March 31, 2004

By *Curtis B. Hamre*

Curtis B. Hamre
Reg. No. 29,165 for:
Douglas P. Mueller
Reg. No. 30,300

DPM:CBH:mmm

CBH:mmm



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 日
Date of Application:

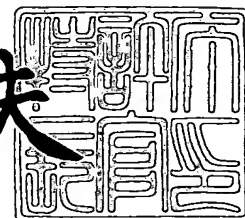
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 9 5 9 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 9 5 9 0]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 0 7 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 2022050058

【提出日】 平成15年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 本田 和義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岡崎 禎之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 大石 毅一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 高橋 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 ▲高▼井 より子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 稲葉 純一

**【発明者】**

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 樋口 洋

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 伊藤 修二

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エネルギーデバイス及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可とう性長尺基板、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に備える帯状積層体が、前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回されてなる巻回体を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

【請求項 2】 前記可とう性長尺基板が絶縁性基板からなる請求項 1 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 3】 前記負極集電体と前記固体電解質との間に負極活物質を更に備える請求項 1 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 4】 前記負極活物質の厚みが前記正極活物質の厚みより薄い請求項 3 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 5】 前記可とう性長尺基板の外側面の最小半径が、前記可とう性長尺基板を除いた前記帯状積層体の厚みの 5 倍以上 1 0 0 倍以下である請求項 1 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 6】 可とう性長尺基板、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に備える帯状積層体が、前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回されてなる巻回体と、前記巻回体の巻き芯部に配置された内芯とを有することを特徴とするエネルギーデバイス。

【請求項 7】 前記可とう性長尺基板が絶縁性基板からなる請求項 6 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 8】 前記負極集電体と前記固体電解質との間に負極活物質を更に備える請求項 6 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 9】 前記負極活物質の厚みが前記正極活物質の厚みより薄い請求項 8 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 1 0】 前記内芯が略平板であり、前記内芯の厚みの半分と前記可とう性長尺基板の厚みとの和が、前記可とう性長尺基板を除いた前記帯状積層体の厚みの 5 倍以上 1 0 0 倍以下である請求項 6 に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 11】 可とう性長尺基板上に、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に積層して帯状積層体を得る工程と、

前記帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回する工程とを有することを特徴とするエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 12】 前記平板状に巻回する工程の後に、前記平板状に巻回された巻回物を加圧して平板化を促進する工程を更に有する請求項 11 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 13】 可とう性長尺基板上に、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に積層して帯状積層体を得る工程と、

前記帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして略円筒状に巻回する工程と、

前記略円筒状に巻回された巻回物を加圧して平板化する工程とを有することを特徴とするエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 14】 前記負極集電体と前記固体電解質との間に負極活物質を積層する請求項 11 又は 13 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 15】 前記帯状積層体が真空成膜法により得られる請求項 11 又は 13 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 16】 前記真空成膜法が、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、及びレーザーアブレーション法のいずれかである請求項 15 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 17】 前記帯状積層体が湿式塗工法により得られる請求項 11 又は 13 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 18】 前記湿式塗工法が、グラビアコート、リバースコート、スプレーコート、スクリーンコート、及びオフセットコートのいずれかである請求項 17 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 19】 前記加圧の際に、前記巻回物の巻き芯部に内芯を配置する請求項 12 又は 13 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 20】 前記巻回物に外部電極を付与する工程を更に有する 11 又は 13 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【請求項 21】 前記外部電極が、溶射、メッキ、及び塗布のいずれかにより付与される請求項 20 に記載のエネルギーデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はエネルギーデバイスとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン 2 次電池は、負極集電体、負極活物質、電解質、セパレーター、正極活物質、正極集電体を主な構成要素とする。特許文献 1 には、正極側を内側にしてスパイラル状に巻回したリチウム 2 次電池が開示されている。

【0003】

携帯電話や PDA など代表されるモバイル機器では、小型で大容量の 2 次電池が要望される。このためには、板状に薄型化した 2 次電池が有効である。しかしながら、上記の特許文献 1 に開示されたリチウム 2 次電池は、スパイラル状巻回物を電解液中に浸漬してなる、円筒形状の液型 2 次電池である。従って、この液型 2 次電池は、その構造のために、小型化、薄型化には限界があった。

【0004】

【特許文献 1】

実開平 5-43465 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

現在、リチウム 2 次電池の薄型化、体積エネルギー密度化（体積当たりのエネルギー容量）の向上が進められており、集電体と活物質とを薄型にし、電解質に固体電解質を用いたリチウム 2 次電池が検討されており、これによれば、薄型で高体積エネルギー密度となり、セパレーターも不要になることが期待されている。

【0006】

しかしながら、リチウムイオン 2 次電池をはじめとするエネルギー素子では、

短絡等に対する安全性の確保に様々な配慮工夫が必要であり、エネルギー素子を薄型化した場合には正負の両極が近接するため安全性に対し更なる配慮が要求される。例えば、薄型化と高体積エネルギー密度化とのためにシート状のエネルギー素子を平板状に巻回すると、折り曲げ部分で短絡が発生する可能性があり、安全上の何らかの対策が必要である。

【0007】

本発明は、薄型大容量で安全性の高いエネルギーデバイスとその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の第1のエネルギーデバイスは、可とう性長尺基板、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に備える帯状積層体が、前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回されてなる巻回体を有することを特徴とする。

【0009】

また、本発明の第2のエネルギーデバイスは、可とう性長尺基板、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に備える帯状積層体が、前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回されてなる巻回体と、前記巻回体の巻き芯部に配置された内芯とを有することを特徴とする。

【0010】

更に、本発明のエネルギーデバイスの第1の製造方法は、可とう性長尺基板上に、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に積層して帯状積層体を得る工程と、前記帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回する工程とを有することを特徴とする。

【0011】

また、本発明のエネルギーデバイスの第2の製造方法は、可とう性長尺基板上に、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に積層して帯状積層体を得る工程と、前記帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして略円筒状に巻回する工程と、前記略円筒状に巻回された巻回物を加圧して平板化

する工程とを有することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のエネルギーデバイスは、可とう性長尺基板、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に備える帯状積層体が、前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回されてなる巻回体を有する。特定の順序に積層された帯状積層体が、基板側が内側にして巻回されていることにより、短絡の発生確率を低くすることができ、安全性が向上する。また、帯状積層体が固体電解質を備え、平板状に巻回されていることにより、薄型化と高体積エネルギー密度化とを両立できる。以上の結果、薄型大容量で安全性の高いエネルギーデバイスを得ることが出来る。

【0013】

また、本発明のエネルギーデバイスの製造方法は、可とう性長尺基板上に、負極集電体、固体電解質、正極活物質、及び正極集電体をこの順に積層して帯状積層体を得る工程を有する。第1の製造方法では、これに続いて、前記帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回する工程とを有する。また、第2の製造方法では、前記帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして略円筒状に巻回する工程と、前記略円筒状に巻回された巻回物を加圧して平板化する工程とを有する。可とう性長尺基板上に各層を特定の順序に積層して帯状積層体を得た後、基板側を内側にして巻回することにより、短絡の発生確率を低くすることができ、安全性が向上する。また、帯状積層体が固体電解質を備え、平板状に巻回することにより、薄型化と高体積エネルギー密度化とを両立できる。以上の結果、薄型大容量で安全性の高いエネルギーデバイスを得ることが出来る。

【0014】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。

【0015】

(実施の形態1)

本発明のエネルギーデバイスの構成の一例を説明する。図1は本発明の実施の形態1に係るエネルギーデバイス1の概略構成を示した斜視図である。図2(A

）は、図 1 における 2 A-2 A 線での矢視断面図、図 2 (B) は図 2 (A) における部分 2 B の拡大断面図である。

【0016】

図 1 に示すように、本実施の形態のエネルギーデバイス 1 は、平板状の巻回体 10 と、その両端に設けられた一对の外部電極 9, 9 とからなる。

【0017】

平板状の巻回体 10 は、図 2 (A) 及び図 2 (B) に示すように、可とう性長尺基板 2 上に、負極集電体 3、負極活物質 4、固体電解質 5、正極活物質 6、正極集電体 7 がこの順に形成された帯状積層体 8 を、基板 2 側を内側にして、平板状に巻回して構成されている。

【0018】

可とう性長尺基板 2 としては、ポリイミド (PI)、ポリアミド (PA)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエチレンテレフタレート (PET) やその他の高分子フィルムシート、又はステンレス金属箔、又はニッケル、銅、アルミニウムやその他の金属元素を含む金属箔などを用いることが出来る。基板 2 は絶縁性であることが好ましい。これにより、図 1 のように両端に一对の外部電極 9, 9 を形成したときに、両外部電極 9, 9 間の絶縁性の確保が容易になる。

【0019】

負極集電体 3 としては、ニッケル、銅、アルミニウム、白金、白金-パラジウム、金、銀、ITO (インジウムスズ酸化物) で代表される金属を含む層を用いることが出来る。

【0020】

負極活物質 4 としては、グラファイトを始めとするカーボン系材料、シリコン又はシリコンを含む化合物若しくはその混合物、あるいはリチウム又はリチウム-アルミニウムで代表されるリチウム化合物などを用いることが出来る。本発明の負極活物質 4 の材料は上記に限定されず、その他の材料を負極活物質 4 として用いることも出来る。なお、後述する正極活物質 6 に含まれるリチウムイオンの移動を利用して負極活物質 4 を形成しても良く、その場合にはエネルギーデバイスの形成初期段階では負極活物質 4 を省略することが可能である。

【0021】

固体電解質 5 としては、イオン伝導性があり、電子伝導性が無視できるほど小さい材料を用いることが出来る。特にエネルギーデバイス 1 をリチウムイオン 2 次電池として使用する場合には、リチウムイオンが可動イオンであるため、 Li_3PO_4 や、 Li_3PO_4 に窒素を混ぜて（あるいは Li_3PO_4 の元素の一部を窒素で置換して）得られる材料（ LiPON ：代表的な組成は $\text{Li}_{2.9}\text{P O}_{3.3}\text{N}_{0.36}$ ）などからなる固体電解質はリチウムイオン伝導性に優れるので好ましい。同様に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ などの硫化物からなる固体電解質も有効である。更にこれらの固体電解質に LiI などのハロゲン化リチウムや、 Li_3PO_4 等のリチウム酸素酸塩をドーピングした固体電解質も有効である。本発明の固体電解質 5 の材料は上記に限定されず、その他の材料を固体電解質 5 として用いることも出来る。

【0022】

正極活物質 6 としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムなどを用いることが出来る。但し、本発明の正極活物質 6 は上記の材料に限定されず、その他の材料を正極活物質 6 として用いることも出来る。

【0023】

正極集電体 7 としては、負極集電体 3 と同様に、ニッケル、銅、アルミニウム、白金、白金-パラジウム、金、銀、ITO（インジウムスズ酸化物）で代表される金属を含む層を用いることが出来る。

【0024】

巻回体 10 の巻き芯部に配される内芯 11 は、好ましくは平板形状を有していることが好ましい。その材料は特に限定はないが、樹脂、セラミック、金属などを用いることができる。特に、絶縁材料であると、図 1 のように両端に一对の外部電極 9、9 を形成したときに、両外部電極 9、9 間の絶縁性の確保が容易になるので好ましい。なお、内芯 11 は必須ではなく、なくても良い。

【0025】

本発明のエネルギーデバイス 1 では、基板 2 上に、負極集電体 3、負極活物質 4、固体電解質 5、正極活物質 6、正極集電体 7 がこの順に形成されている。そ

してこのように形成された帯状積層体 8 を、基板 2 側を内側にして、平板状に巻回される。基板 2 側に、負極集電体 3 ~ 正極集電体 7 からなる多層積層物の負極集電体 3 を配置する理由、及びこのような基板 2 側を内側にして巻回する理由は以下の通りである。平板状に巻回する場合、図 2 (A) における左右両端部分では曲率半径が小さく、この左右両端部分においても、特に内層側ほど曲率半径は一層小さくなる。従って、内層側には、より大きな曲げ応力が作用する。一般に、多層積層物の下層に割れが発生するとその割れは上層に伝播して層間の短絡が発生しやすいが、上層に割れが発生してもその割れは下層に伝播することはほとんどない。従って、曲率半径が小さな内層側に相対的に延性及び可撓性を有する層を配置し、曲率半径が大きな外層側に相対的にもろく割れやすい層を配置することで、層割れが拡大して層間の短絡が発生するのを防止でき、安全性が向上する。そこで、本発明では、可撓性を有する基板 2 が最も内層側になるように、且つ、正極活物質 6 に対して相対的に可撓性を有する負極活物質 4 が正極活物質 6 よりも内層側となるようにして、巻回している。

【0026】

また、負極活物質 4 の厚みは、正極活物質 6 の厚みより薄いことが好ましい。相対的に内層側に配置されることにより小さな曲率半径で曲げられる負極活物質 4 の層厚みを、これより外層側に配置されることにより大きな曲率半径で曲げられる正極活物質 6 の層厚みより薄くすることにより、負極活物質 4 の割れが防止でき、安全性が向上する。

【0027】

巻回体 10 において、内芯 11 の厚みの半分と基板 2 の厚みとの和 R1 が、負極集電体 3、負極活物質 4 (存在する場合のみ)、固体電解質 5、正極活物質 6、及び正極集電体 7 の各厚みの合計の 5 倍以上 100 倍以下であることが好ましい。前記厚みの和 R1 がこの範囲より小さいと、負極集電体 3 に割れが発生しやすくなり、安全性が低下する。前記厚みの和 R1 がこの範囲より大きいと、エネルギーデバイス 1 の厚みが厚くなり、体積エネルギー密度が小さくなる。

【0028】

内芯 11 を備えない場合には、最も内層側の基板 2 の外側面 (これは、最も内

側の負極集電体 3 の内側面（内芯 11 側の面）と一致する）の最小曲率半径 R_2 は、負極集電体 3、負極活物質 4（存在する場合のみ）、固体電解質 5、正極活物質 6、及び正極集電体 7 の各厚みの合計の 5 倍以上 100 倍以下であることが好ましい。前記最小曲率半径 R_2 がこの範囲より小さいと、負極集電体 3 に割れが発生しやすくなり、安全性が低下する。前記最小曲率半径 R_2 がこの範囲より大きいと、エネルギーデバイス 1 の厚みが厚くなり、体積エネルギー密度が小さくなる。

【0029】

巻回体 10 の両端に設けられる一对の外部電極 9、9 の材料としては、ニッケル、亜鉛、スズ、はんだ合金、導電性樹脂などの各種導電材料を用いることが出来る。その形成方法としては、溶射、メッキ、塗布などを用いることが出来る。一方の外部電極 9 には負極集電体 3 が電氣的に接続され、他方の外部電極 9 には正極集電体 7 が電氣的に接合され、且つ、一对の外部電極 9、9 が相互に絶縁されるように、負極集電体 3 及び正極集電体 7 の幅方向（巻回中心方向）の形成領域がパターンニングされている。これにより、負極集電体 3 と正極集電体 7 とがいずれかの外部電極 9 を介して短絡することがない。

【0030】

以上により、薄型のエネルギーデバイスが得られる。

【0031】

（実施の形態 2）

本発明のエネルギーデバイス 1 の製造方法の一例を説明する。

【0032】

本実施の形態のエネルギーデバイス 1 の製造方法は、可とう性長尺基板 2 上に、負極集電体 3、負極活物質 4（省略可）、固体電解質 5、正極活物質 6、正極集電体 7 をこの順に積層して帯状積層体 8 を得る工程（薄膜積層工程）と、得られた帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして平板状に巻回する工程（巻回工程）とを備える。

【0033】

図 3 は、薄膜積層工程を行う真空成膜装置の一例の概略構成を示した側面断面

図、図 4 は、巻回工程を行う巻き取り装置の一例の概略構成を示した側面図である。

【0034】

図 3 に示した真空成膜装置 20 は、隔壁 21 a により上下に仕切られた真空槽 21 を備える。隔壁 21 a より上側の部屋（搬送室）21 b には、巻き出しロール 25、搬送ロール 26、ボビン 27 が配置される。隔壁 21 a より下側の部屋（薄膜形成室）21 c には、第 1 薄膜形成源 28 a 及び第 2 薄膜形成源 28 b と、第 1 パターンマスク 29 a 及び第 2 パターンマスク 29 b とが隔壁 21 d を挟んで配置されている。隔壁 21 a の中央部には開口が設けられ、搬送ロール 26 の下面が薄膜形成室 21 c 側に露出している。真空槽 21 内は、真空ポンプ 24 により所定の真空度に維持されている。

【0035】

巻き出しロール 25 から巻き出された長尺の基板 2 は、搬送ロール 26 に沿って搬送され、隔壁 21 a の開口内を通過する。このとき、第 1 薄膜形成源 28 a 及び第 2 薄膜形成源 28 b により基板 2 の表面上に順に薄膜が形成される。薄膜が形成された基板 2 はボビン 27 に巻き取られる。

【0036】

第 1 薄膜形成源 28 a 及び第 2 薄膜形成源 28 b による薄膜の形成方法としては、薄膜の種類に応じて、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法などで代表される各種真空成膜法を用いることができる。このような方法により、所望する薄膜を容易に効率よく形成できる。

【0037】

図 3 の装置は第 1 薄膜形成源 28 a 及び第 2 薄膜形成源 28 b を備えるので、基板 2 が巻き出しロール 25 から巻き出され、ボビン 27 に巻き取られる過程で、搬送ロール 26 上で 2 層の薄膜を一度に形成できる。この装置を用いて、基板 2 の巻き出し、薄膜形成、巻き取りからなる一連の工程を必要な回数だけ繰り返すことにより、図 2 (B) に示したような帯状積層体 8 を得ることができる。図 3 の装置は、基板 2 を 1 回走行させることにより 2 層の薄膜を形成することができるが、本発明は、これに限定されない。例えば、薄膜形成源を 1 つのみ有する

装置を用いて、層の数だけ基板 2 を繰り返し走行させても良いし、薄膜形成源が薄膜の種類の数だけ順に配置された装置を用いて、基板 2 を 1 回走行させるだけで、図 2 (B) に示したような帯状積層体 8 を得ても良い。

【0038】

後に形成される平板状の巻回体 10 の幅方向の両端に取り付けられる一対の外部電極 9、9 は負極集電体 3 及び正極集電体 7 とそれぞれ電氣的に接合される。このとき、一方の外部電極に負極集電体 3 及び正極集電体 7 が接続されることがないようにする必要がある。そこで、成膜の際に成膜位置を調節する必要があり、これを実現するための手段として、本例では第 1 パターンマスク 29a 及び第 2 パターンマスク 29b を用いている。第 1 パターンマスク 29a 及び第 2 パターンマスク 29b には基板 2 の移動方向に沿ったスリット状の開口が設けられている。基板 2 の開口に対向する領域にのみ薄膜が形成されるので、基板 2 の長手方向に沿ったストライプ状の薄膜パターンを容易に得ることができる。形成しようとする層に応じてパターンマスク 29a、29b の開口の位置や幅を変更することによって、エネルギーデバイス 1 を構成するために必要な積層パターンを得ることが出来る。また、第 1 パターンマスク 29a 及び第 2 パターンマスク 29b に多条のスリット状の開口を設けることにより、ボビン 27 上に巻き取られた薄膜積層体 8 を用いて幅方向に複数のエネルギーデバイスを製造することが出来る。

【0039】

以上の真空成膜装置 20 を用いることにより、可とう性長尺基板 2 上に、負極集電体 3、負極活物質 4 (省略可)、固体電解質 5、正極活物質 6、正極集電体 7 がこの順に積層された帯状積層体 8 がボビン 27 上に巻き取られる。

【0040】

ボビン 27 上の帯状積層体 8 は、図 4 の巻き取り装置 30 で、巻き出された後、基板 2 側が内側になるようにして平板状の巻回体 10 に巻き取られる。巻回体 10 の巻き取り長さが一定に達した時点で巻回体 10 を交換することにより、ボビン 27 上の帯状積層体 8 の長さ方向に複数の巻回体 10 を得ることができる。また、カミソリ刃等の切断装置 31 により巻き出された帯状積層体 8 を幅方向に

複数条に分割し、それぞれを巻回体 10 に巻き取ることにより、ボビン 27 上の帯状積層体 8 の幅方向に複数の巻回体 10 を得ることができる。なお、図 4 では、幅方向の切断をボビン 27 から巻き出した後であって、巻回体 10 に巻き取る前の段階で行っているが、本発明はこれに限定されない。例えば、ボビン 27 の状態で、又は巻回体 10 に巻き取った状態で、幅方向に切断しても良い。

【0041】

帯状積層体 8 を平板状の巻回体 10 に巻き取る方法は特に限定されず、例えば板状の内芯の外周に巻き取る方法、相互に平行な一対の支柱間に架け渡すように巻き取る方法などが採用できる。

【0042】

平板状に巻き取られた巻回体 10 は、必要に応じて加温プレスして、その厚みを減少させたり、表裏面を一層平板化させても良い。加温プレスは、後述する図 7 のプレス装置を用いて行うことができる。このとき、巻回体 10 の巻き芯部に板状の内芯 11 を配置してプレスすると、プレス後の形状や厚みを安定化させることができ、また、薄膜の割れの発生を抑えることができるので好ましい。内芯 11 はプレス後に取り除いても良い。

【0043】

かくして得られた平板状の巻回体 10 の幅方向両端に外部電極 9, 9 を形成しても良い。外部電極 9, 9 を形成することにより、各種電子機器などへの組み込みや配線が容易になる。外部電極 9, 9 の材料としては、ニッケル、亜鉛、スズ、はんだ合金、導電性樹脂などの各種導電材料を用いることができる。また、その形成方法としては、溶射、メッキ、塗布などを用いることができる。これらの方法によれば、外部電極の形成を効率よく行うことができる。

【0044】

以上の結果、図 1 に示したエネルギーデバイス 1 が得られる。

【0045】

(実施の形態 3)

本発明のエネルギーデバイス 1 の製造方法の別の一例を説明する。

【0046】

本実施の形態のエネルギーデバイス 1 の製造方法は、可とう性長尺基板 2 上に、負極集電体 3、負極活物質 4（省略可）、固体電解質 5、正極活物質 6、正極集電体 7 をこの順に積層して帯状積層体 8 を得る工程（薄膜積層工程）と、得られた帯状積層体を前記可とう性長尺基板を内側にして略円筒状に巻回する工程（巻回工程）と、前記略円筒状に巻回された巻回物を加圧して平板化する工程（プレス工程）とを備える。

【0047】

図 5 は、薄膜積層工程を行う湿式塗工装置の一例の概略構成を示した側面断面図、図 6 は、巻回工程を行う巻き取り装置の一例の概略構成を示した側面図、図 7 は、巻回物を加圧して平板化する加圧工程を行うプレス装置の一例の概略構成を示した側面図である。

【0048】

図 5 に示した湿式塗工装置 40 は、巻き出しロール 41 から巻きされた長尺の基板 2 の片面に、第 1 塗工部 50a、第 2 塗工部 50b で順に薄膜が形成された後、ポビン 42 に巻き取られる。

【0049】

第 1 塗工部 50a 及び第 2 塗工部 50b の構成は同一であるので、両者を一緒に説明する。基板 2 は、搬送ロール 51a、51b に沿って搬送される途中で、その下部に設置されたファウンテン 53a、53b から吐出される液状の膜材料が塗布される。リバースロール 52a、52b により、基板 2 の片面に付着した余分な膜材料は掻き落とされて、付着厚みが均一化される。その後、基板 2 は加熱装置 54a、54b に搬送されて膜材料が加熱されて固化して膜となる。55a、55b は液状の膜材料を貯蔵し且つこれをファウンテン 53a、53b に供給する材料供給部である。

【0050】

塗工方法としては、グラビアコート、リバースコート、スプレーコート、スクリーンコート、オフセットコートなどで代表される各種湿式塗工法を用いることができる。このような方法により、所望する膜を容易に効率よく形成できる。

【0051】

図5の装置は、第1塗工部50a及び第2塗工部50bを備えるので、基板2が巻き出しロール41から巻き出され、ボビン42に巻き取られる過程で、2層の薄膜を一度に形成できる。この装置を用いて、基板2の巻き出し、薄膜形成、巻き取りからなる一連の工程を必要な回数だけ繰り返すことにより、図2(B)に示したような帯状積層体8を得ることができる。図5の装置は、基板2を1回走行させることにより2層の薄膜を形成することができるが、本発明は、これに限定されない。例えば、塗工部を1つのみ有する装置を用いて、層の数だけ基板2を繰り返し走行させても良いし、塗工部が薄膜の種類の数だけ順に配置された装置を用いて、基板2を1回走行させるだけで、図2(B)に示したような帯状積層体8を得ても良い。

【0052】

後に形成される平板状の巻回体10の幅方向の両端に取り付けられる一対の外部電極9、9は負極集電体3及び正極集電体7とそれぞれ電氣的に接合される。このとき、一方の外部電極に負極集電体3及び正極集電体7が接続されることがないようにする必要がある。そこで、成膜の際に成膜位置を調節する必要があり、これを実現するための手段としてマスキング装置が必要である。本例では、マスキングテープ56a、56bを用いている。マスキングテープ56a、56bは、膜形成が不要な領域に対応する幅を有した長尺テープであり、巻き出しロール57a、57bから巻き出され、搬送ロール51a、51b上では基板2のファウンテン53a、53b側の面に接触して基材2とともに搬送され、その後、基材2と分離して巻き取りロール58a、58bに巻き取られる。ファウンテン53a、53b上を通過時にマスキングテープ56a、56b上に付着した膜材料はマスキングテープ56a、56bとともに基板2から除去される。従って、マスキングテープ56a、56bが介在しなかった領域にのみ膜形成されるので、基板2の長手方向に沿ったストライプ状の薄膜パターンを容易に得ることができる。形成しようとする層に応じてマスキングテープ56a、56bの位置や幅を変更することによって、エネルギーデバイス1を構成するために必要な積層パターンを得ることが出来る。また、マスキングテープ56a、56bを多条とすることにより、ボビン27上に巻き取られた薄膜積層体8を用いて幅方向に複数

のエネルギーデバイスを製造することが出来る。マスクングの方法は、図5に示したマスクングテープ56a, 56bによる方法に限定されない。マスクングテープの代わりに、グラビアコートではグラビアロールの刻印位置のパターン化を行うことにより、スクリーンコートではスクリーン位置のパターン化を行うことにより、またスプレーコートでは防着マスクパターンを用いることにより、所望する薄膜パターンを得ることができる。

【0053】

以上の湿式塗工装置40を用いることにより、可とう性長尺基板2上に、負極集電体3、負極活物質4（省略可）、固体電解質5、正極活物質6、正極集電体7がこの順に積層された帯状積層体8がボビン42上に巻き取られる。

【0054】

ボビン42上の帯状積層体8は、図6の巻き取り装置60で、巻き出された後、基板2側が内側になるようにして略円筒状の巻回体62に巻き取られる。巻回体62の巻き取り長さが一定に達した時点で巻回体62を交換することにより、ボビン42上の帯状積層体8の長さ方向に複数の巻回体62を得ることができる。また、カミソリ刃等の切断装置31により巻き出された帯状積層体8を幅方向に複数条に分割し、それぞれを巻回体62に巻き取ることにより、ボビン42上の帯状積層体8の幅方向に複数の巻回体62を得ることができる。なお、図6では、幅方向の切断をボビン42から巻き出した後であって、巻回体62に巻き取る前の段階で行っているが、本発明はこれに限定されない。例えば、ボビン42の状態、又は巻回体62に巻き取った状態で、幅方向に切断しても良い。

【0055】

略円筒状の巻回体62は、図7のプレス装置70により加温プレスされて平板状の巻回体10が得られる。このとき、略円筒状の巻回体62の巻き芯部に板状の内芯11を配置してプレスすると、プレス後の形状や厚みを安定化させることができ、また、薄膜の割れの発生を抑えることができるので好ましい。内芯11はプレス後に取り除いても良い。

【0056】

かくして得られた平板状の巻回体10の幅方向両端に外部電極9, 9を形成し

ても良い。外部電極 9, 9 を形成することにより、各種電子機器などへの組み込みや配線が容易になる。外部電極 9, 9 の材料としては、ニッケル、亜鉛、スズ、はんだ合金、導電性樹脂などの各種導電材料を用いることができる。また、その形成方法としては、溶射、メッキ、塗布などを用いることができる。これらの方法によれば、外部電極の形成を効率よく行うことができる。

【0057】

以上の結果、図 1 に示したエネルギーデバイス 1 が得られる。

【0058】

本発明のエネルギーデバイス 1 の製造方法は、上記の実施の形態 2, 3 に示した方法に限定されない。例えば、薄膜積層工程を、実施の形態 2 で説明した真空成膜法（図 3）により行い、その後、実施の形態 3 で説明した巻回工程（図 6）及びプレス工程（図 7）を行っても良い。あるいは、薄膜積層工程を、実施の形態 3 で説明した湿式塗工法（図 5）により行い、その後、実施の形態 2 で説明した巻回工程（図 4）を行っても良い。

【0059】

【実施例】

（実施例 1～5）

本発明の実施の形態 1 で説明したエネルギーデバイスを、実施の形態 2 で説明した真空成膜法（図 3）により行い、その後、実施の形態 3 で説明した巻回工程（図 6）及びプレス工程（図 7）を行って作成した。

【0060】

可とう性長尺基板 2 としての厚さ $10\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム上に、負極集電体 3 として厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ のニッケル、負極活物質 4 として厚さ $0.4\ \mu\text{m}$ のリチウム—アルミ、固体電解質 5 として厚さ $1\ \mu\text{m}$ のリチウム—リン—酸素系材料、正極活物質 6 として厚さ $4\ \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム、正極集電体 7 として厚さ $0.4\ \mu\text{m}$ のニッケルを、順に蒸着法により薄膜形成して、带状積層体 8 を得た。所定の開口を備えたパターンマスクを介して蒸着を行うことにより、長手方向に連続するストライプ状の薄膜非形成領域の形成位置及び幅を適切に設定した。

【0061】

得られた帯状積層体 8 を図 6 の巻き取り装置 60 で巻き出した後、基板 2 側が内側になるようにして略円筒状の巻回体 62 に巻き取った。

【0062】

次いで、略円筒状の巻回体 62 を、図 7 のプレス装置 70 により加温プレスして平板状の巻回体 10 を得た。プレスは、巻回体 62 の巻き芯部に板状の内芯 11 を配置した状態で、150℃、78.5 kPa にて加圧成型した。内芯 11 としてポリイミド板を用い、その厚みは 0 μm (内芯無し)、10 μm、40 μm、1300 μm、3000 μm の 5 通りとした (順に、実施例 1, 2, 3, 4, 5 とする)。

【0063】

得られた平板状の巻回体 10 の両端にニッケル溶射にて外部電極を形成した。

【0064】

(比較例 1～5)

図 8 (A)、図 8 (B) に示すエネルギーデバイスを作成した。このエネルギーデバイスは、可とう性長尺基板上 2 に、正極集電体 7、正極活物質 6、固体電解質 5、負極活物質 4、負極集電体 3 がこの順に形成された帯状積層体 8' が、基板 2 が内側になるようにして平板状に巻回されている。

【0065】

比較例 1～5 のエネルギーデバイスが上記の実施例 1～5 のエネルギーデバイスと異なる点は、可とう性基板 2 上に形成される薄膜の形成順序が逆になっている点のみである。これ以外は実施例 1～5 と同様である。実施例 1～5 と同様にして、プレスする際の内芯の厚みを 0 μm (内芯無し)、10 μm、40 μm、1300 μm、3000 μm の 5 通りに変えてエネルギーデバイスを得た (順に、比較例 1, 2, 3, 4, 5 とする)。

【0066】

[評価 1]

実施例 1～5 及び比較例 1～5 のエネルギーデバイスのそれぞれについて、以下の方法により短絡発生率を調べた。

【0067】

各エネルギーデバイスについて、充放電試験をそれぞれ0.5C（全エネルギー容量に対し2時間で充電、2時間で放電）の速度で行い、充放電試験前と100サイクルの充放電試験後とで、それぞれ短絡の発生率を調べた。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

サンプル番号		1	2	3	4	5
内芯	有無	無	有	有	有	有
	厚さ(μm)	—	10	40	1300	3000
実施例	充放電試験前	9%	5%	2%	1%	1%
比較例	充放電試験前	46%	40%	34%	20%	18%
実施例	充放電試験後	12%	9%	3%	1%	1%
比較例	充放電試験後	64%	58%	45%	30%	25%

【0069】

表1から分かるように、実施例1～5では比較例1～5に比べて短絡の発生率が低い。また、内芯を用いることにより短絡発生率が抑制されることが認められる。

【0070】

(実施例6～10)

本発明の実施の形態1で説明したエネルギーデバイスを、実施の形態2で説明した真空成膜法(図3)により行い、その後、実施の形態3で説明した巻回工程(図6)及びプレス工程(図7)を行って作成した。

【0071】

可とう性長尺基板上2としての厚さ20μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、負極集電体3としての厚さ0.2μmの白金、負極活物質4としての厚さ1μmのシリコン、固体電解質5としての厚さ0.6μmのリチウム—リン—酸素系材料、正極活物質6としての厚さ3μmのコバルト酸リチウム、正極集電体7としての厚さ0.2μmの白金を、順に蒸着法により薄膜形成して、帯状積層体8

を得た。所定の開口を備えたパターンマスクを介して蒸着を行うことにより、長手方向に連続するストライプ状の薄膜非形成領域の形成位置及び幅を適切に設定した。

【0072】

得られた帯状積層体 8 を図 6 の巻き取り装置 60 で巻き出した後、基板 2 側が内側になるようにして略円筒状の巻回体 62 に巻き取った。

【0073】

次いで、略円筒状の巻回体 62 を、図 7 のプレス装置 70 により加温プレスして平板状の巻回体 10 を得た。プレスは、巻回体 62 の巻き芯部に板状の内芯 11 を配置した状態で、 100°C 、 49.0 kPa にて加圧成型した。内芯 11 としてポリエチレンテレフタレート板を用い、その厚みは $0\text{ }\mu\text{m}$ (内芯無し)、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2000\text{ }\mu\text{m}$ の 5 通りとした (順に、実施例 6, 7, 8, 9, 10 とする)。

【0074】

得られた平板状の巻回体 10 の両端にニッケル溶射にて外部電極を形成した。

【0075】

(比較例 6 ~ 10)

図 8 (A)、図 8 (B) に示すエネルギーデバイスを作成した。このエネルギーデバイスは、可とう性長尺基板上 2 に、正極集電体 7、正極活物質 6、固体電解質 5、負極活物質 4、負極集電体 3 がこの順に形成された帯状積層体 8' が、基板 2 が内側になるようにして平板状に巻回されている。

【0076】

比較例 6 ~ 10 のエネルギーデバイスが上記の実施例 6 ~ 10 のエネルギーデバイスと異なる点は、可とう性基板 2 上に形成される薄膜の形成順序が逆になっている点のみである。これ以外は実施例 6 ~ 10 と同様である。実施例 6 ~ 10 と同様にして、プレスする際の内芯の厚みを $0\text{ }\mu\text{m}$ (内芯無し)、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2000\text{ }\mu\text{m}$ の 5 通りに変えてエネルギーデバイスを得た (順に、比較例 6, 7, 8, 9, 10 とする)。

【0077】

【評価 2】

実施例 6 ～ 10 及び比較例 6 ～ 10 のエネルギーデバイスのそれぞれについて、以下の方法により短絡発生率を調べた。

【0078】

各エネルギーデバイスについて、充放電試験をそれぞれ 1 C（全エネルギー容量に対し 1 時間で充電、1 時間で放電）の速度で行い、充放電試験前と 200 サイクルの充放電試験後とで、それぞれ短絡の発生率を調べた。結果を表 2 に示す。

【0079】

【表 2】

サンプル番号		6	7	8	9	10
内芯	有無	無	有	有	有	有
	厚さ (μm)	—	6	30	1000	2000
実施例	充放電試験前	7%	4%	1%	1%	1%
比較例	充放電試験前	32%	28%	24%	10%	9%
実施例	充放電試験後	14%	10%	3%	2%	1%
比較例	充放電試験後	65%	52%	43%	33%	28%

【0080】

表 2 から分かるように、実施例 6 ～ 10 では比較例 6 ～ 10 に比べて短絡の発生率が低い。また、内芯を用いることにより短絡発生率が抑制されることが認められる。

【0081】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、薄型大容量で安全性の高いエネルギーデバイスを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態 1 に係るエネルギーデバイスの概略構成を示した斜視図である。

【図 2】

図 2 (A) は図 1 における 2 A - 2 A 線での矢視断面図、図 2 (B) は図 2 (A) における部分 2 B の拡大断面図である。

【図 3】

本発明の実施の形態 2 に係るエネルギーデバイスの製造方法において、薄膜積層工程を行う真空成膜装置の一例の概略構成を示した側面断面図である。

【図 4】

本発明の実施の形態 2 に係るエネルギーデバイスの製造方法において、巻回工程を行う巻き取り装置の一例の概略構成を示した側面図である。

【図 5】

本発明の実施の形態 3 に係るエネルギーデバイスの製造方法において、薄膜積層工程を行う湿式塗工装置の一例の概略構成を示した側面断面図である。

【図 6】

本発明の実施の形態 3 に係るエネルギーデバイスの製造方法において、巻回工程を行う巻き取り装置の一例の概略構成を示した側面図である。

【図 7】

本発明の実施の形態 3 に係るエネルギーデバイスの製造方法において、巻回物を加圧して平板化する加圧工程を行うプレス装置の一例の概略構成を示した側面図である。

【図 8】

図 8 (A) は比較例に係るエネルギーデバイスの断面図、図 8 (B) は図 8 (A) における部分 8 B の拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1 . . . エネルギーデバイス
- 2 . . . 可とう性長尺基板
- 3 . . . 負極集電体
- 4 . . . 負極活物質
- 5 . . . 固体電解質
- 6 . . . 正極活物質

7 . . . 正極集電体
8 . . . 帯状積層体
9 . . . 外部電極
10 . . . 巻回体
11 . . . 内芯
20 . . . 真空成膜装置
21 . . . 真空槽
21 a . . . 隔壁
21 b . . . 搬送室
21 c . . . 薄膜形成室
21 d . . . 隔壁
24 . . . 真空ポンプ
25 . . . 巻き出しロール
26 . . . 搬送ロール
27 . . . ボビン
28 a . . . 第1薄膜形成源
28 b . . . 第2薄膜形成源
29 a . . . 第1パターンマスク
29 b . . . 第2パターンマスク
30 . . . 巻き取り装置
31 . . . 切断装置
40 . . . 湿式塗工装置
41 . . . 巻き出しロール
42 . . . ボビン
50 a . . . 第1塗工部
50 b . . . 第2塗工部
51 a, 51 b . . . 搬送ロール
52 a, 52 b . . . リバースロール
53 a, 53 b . . . ファウンテン

5 4 a , 5 4 b . . . 加熱装置

5 5 a , 5 5 b . . . 材料供給部

5 6 a , 5 6 b . . . マスキングテープ

5 7 a , 5 7 b . . . 巻き出しロール

5 8 a , 5 8 b . . . 巻き取りロール

6 0 . . . 巻き取り装置

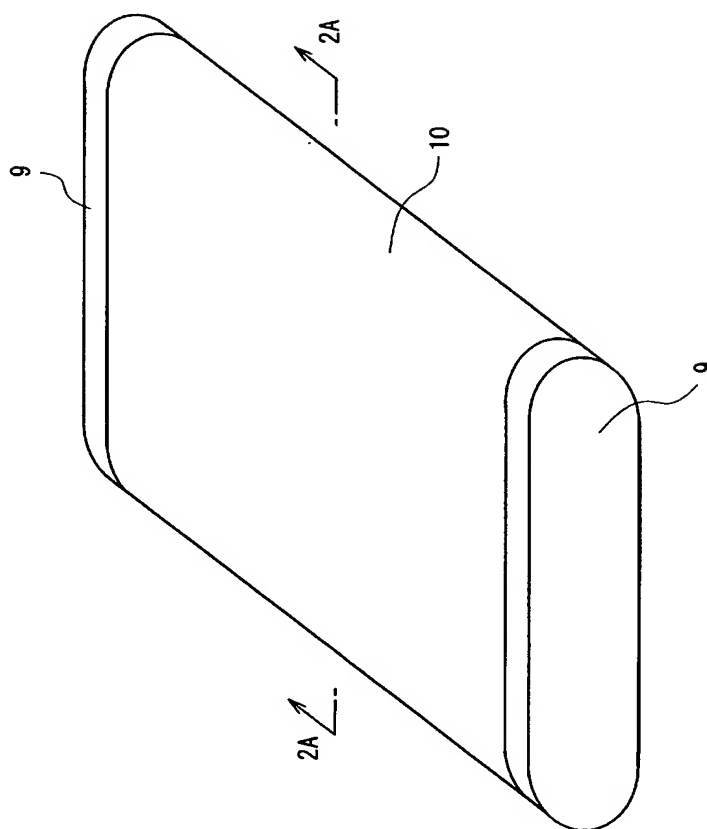
6 2 . . . 略円筒状の巻回体

7 0 . . . プレス装置

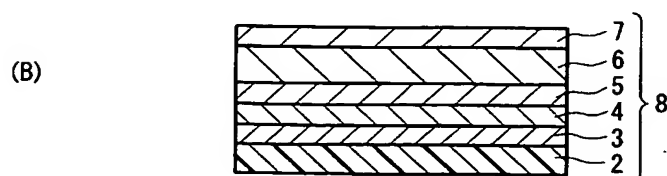
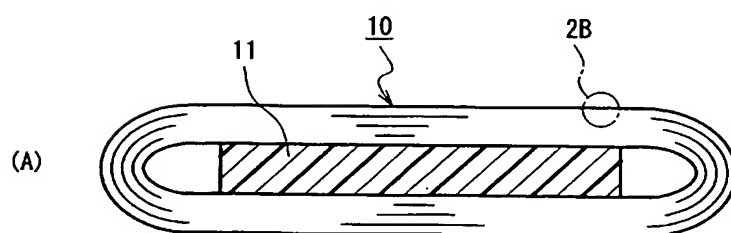
【書類名】

図面

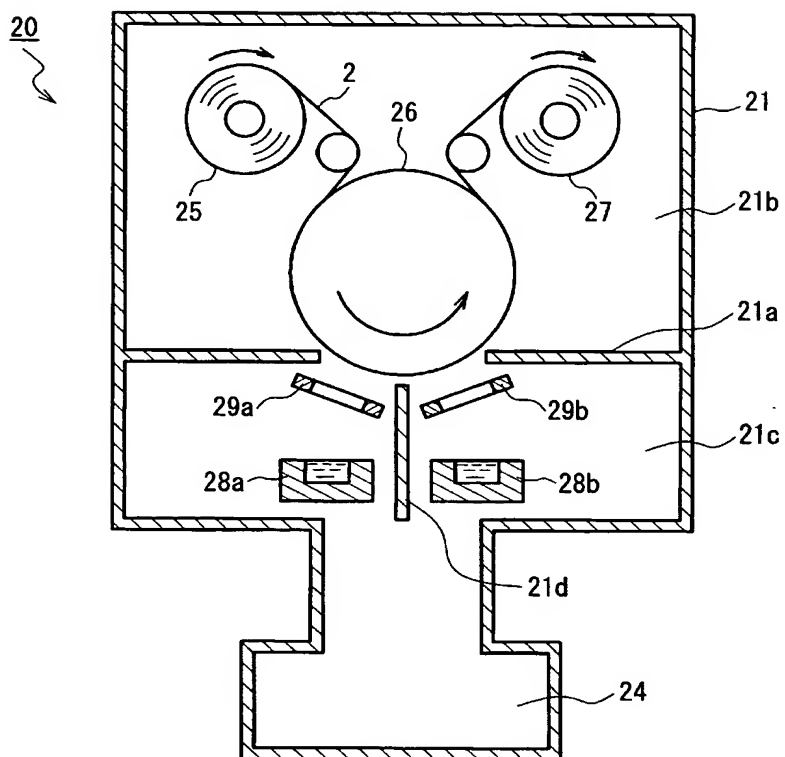
【図 1】



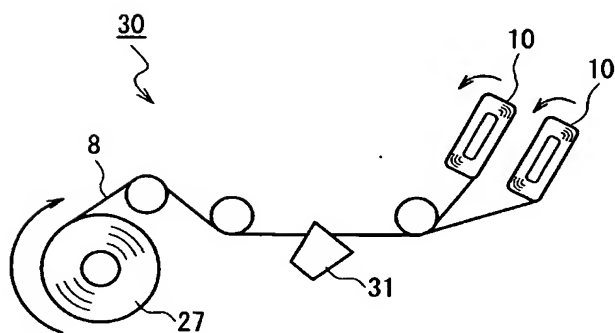
【図 2】



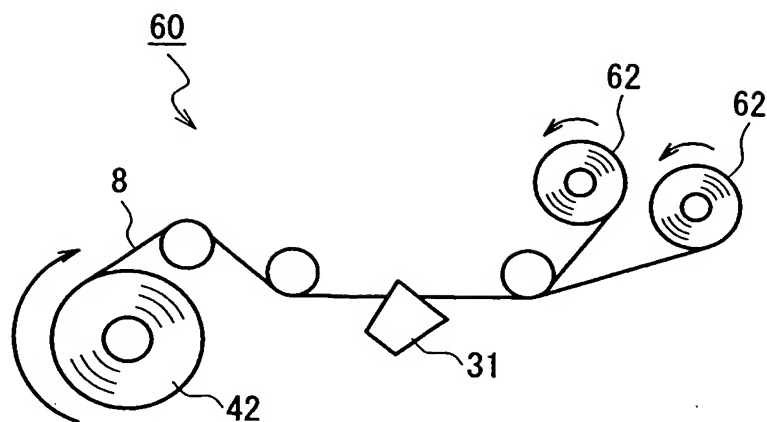
【図 3】



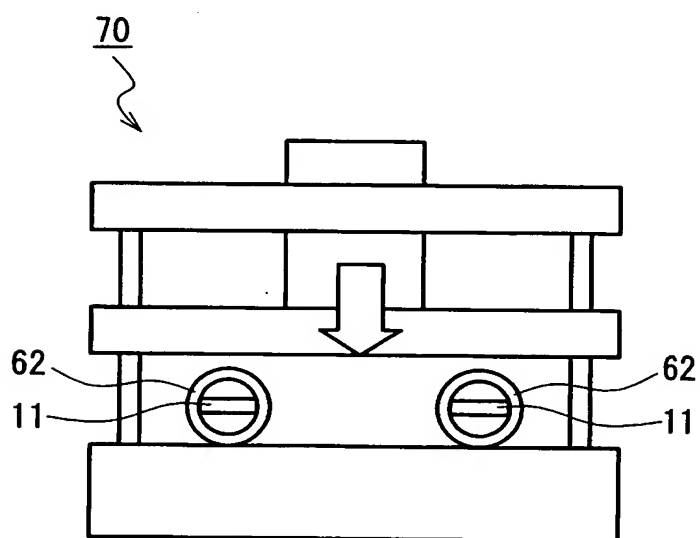
【図 4】



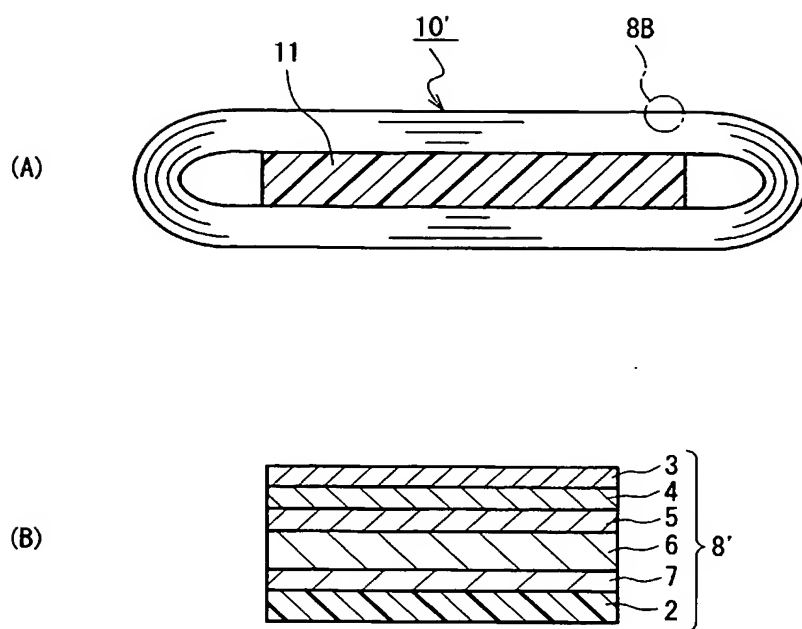
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄型大容量で安全性の高いエネルギーデバイスを提供する。

【解決手段】 可とう性長尺基板 2、負極集電体 3、固体電解質 5、正極活物質 6、及び正極集電体 7 をこの順に備える帯状積層体 8 が、可とう性長尺基板 2 を内側にして平板状に巻回される。特定の順序に積層された帯状積層体 8 が、基板 2 側が内側にして巻回されていることにより、短絡の発生確率を低くすることができる。また、帯状積層体 8 が固体電解質 5 を備え、平板状に巻回されていることにより、薄型化と高体積エネルギー密度化とを両立できる。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 9 9 5 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社